



TITLE:

Pressure Effect on the Kinetics of Polymerization(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Hamanoue, Kumao

CITATION:

Hamanoue, Kumao. Pressure Effect on the Kinetics of Polymerization.
京都大学, 1969, 理学博士

ISSUE DATE:

1969-11-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213266>

RIGHT:

氏 名	浜 ノ 上 熊 男 はま の うえ くま お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 285 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Pressure Effect on the Kinetics of Polymerization (重合反応に対する圧力効果の速度論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 杉 治 郎 教 授 後 藤 良 造 教 授 国 近 三 吾

論 文 内 容 の 要 旨

化学反応速度に対する圧力効果の学術的意義は反応機構に関する有力な知見を与えることにあって、近年この方向の研究が盛んに行なわれるようになった。その中でも重合反応速度は圧力によって一般に大きく加速されるが、この圧力効果の学術的意味が興味ある研究の課題となっている。

申請者浜ノ上熊男は、重合反応速度に対する圧力効果を吟味することによって、その学術的意義を解明しようとしている。この目的のために申請者は高圧にすることによってのみ実験の可能な液化ガスの塊状液相重合ならびに共重合に対する圧力効果を反応速度論的に検討している。

主論文第一部においては過酸化ベンゾイルを触媒として塩化ビニルの高圧下における塊重合の速度論的研究を行ない、同じ触媒によるプロピレンおよび無触媒熱重合によるブタジエンの結果とを比較して、圧力効果の速度論的検討をしている。

研究の結果によると種々の圧力、温度における重合率は、時間に対して直線的に増加し、誘導期は存在しない。この直線より求めた初速度より零次の速度定数を定めることができる。この定数は温度、圧力が高くなるほど大きくなる。速度定数を温度に対して Arrhenius プロットをして求められる活性化エネルギーは、塩化ビニルについて 20.6~24.0 kcal/mole, プロピレンについて 11.9~12.3 kcal/mole, ブタジエンについて 15.1~19.2 kcal/mole となり圧力と共に大きくなる。これらの値は、それぞれの素過程を吟味して合理的に説明されている。速度定数と圧力との関係から求められる活性化体積は、塩化ビニルでは -4.6~-10.4 cc/mole, プロピレンでは -9.0~-12.7 cc/mole, ブタジエンでは -8.8~-17.2 cc/mole でいずれも負であって温度と共に直線的に増加する。活性化エントロピーについては塩化ビニルで -15.1~-2.3 e. u., プロピレンで -46.4~-42.0 e. u., ブタジエンで -38.0~-24.3 e. u., となり負の値をとる。この値は圧力が高くなると、絶対値は直線的に減少し、活性化体積の温度係数との間の熱力学的関係が満されている。このような活性化の諸量より結論されることは圧力によって活性化エネルギーは大になるにも拘らず速度が大きくなるのは、活性化エントロピーの寄与によるのであって、負のエントロピーの圧力

による絶対値の減少は、圧力によって重合前にモノマーは配向した集団をなして、圧力が高い程配向性が大きくなると考えている。

生成物のポリ塩化ビニルの重合度は、1470~1900にあり圧力と共に高くなる。ポリプロピレンの重合度は14~65で非常に低く、圧力効果も認め難い。このことは連鎖移動に起因すると説明している。

主論文第二部においてはプロピレンとイソブチレンにについて過酸化ベンゾイル触媒による塩化ビニルとの液相塊状共重合反応に対する圧力効果を速度論的に吟味している。

種々なる条件における重合率と時間との関係は直線的で、この速度は温度、圧力と共に大きくなる。初速度を速度定数に対応するとして求めた見かけの活性化体積は、塩化ビニル-プロピレン系では $-10.4 \sim -13.0$ cc/mole, 塩化ビニル-イソブチレン系では $-11.3 \sim -13.4$ cc/moleで、活性化エネルギーは両系共に $29 \sim 31$ kcal/moleとなっている。

モノマー組成と共重合速度との関係は塩化ビニルの比率の増加と共に速度は増加している。塩化ビニル (M_1) およびプロピレンあるいはイソブチレン (M_2) との反応性比 $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$, $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ を求めると、圧力 $1950 \sim 3900$ kg/cm² において塩化ビニル-プロピレン系では $r_1 = 2.57 \sim 2.33$, $r_2 = 0.09$, 塩化ビニル-イソブチレン系では、 $r_1 = 1.76 \sim 1.33$, $r_2 = 0.08$ となる。いずれの場合も r_1 は圧力によって減少し、 r_2 は一定である。従って $r_1 \times r_2$ は圧力によって減少することになる。この傾向はモノマー分子の配向によるということをメチル基の二重結合に対する極性を考慮して、LCAO 分子軌道法に基づいて説明している。

r_1 , r_2 の圧力変化より、ラジカルとモノマーとの活性化体積の同種間の差を求めることができる。この結果によると、共重合における素過程の活性化状態が成長ラジカルの末端基に大きく支配されると論じている。

また赤外線吸収スペクトルによる研究によって、共重合体に単重合体には存在しない新しいピークを見出し、それぞれの帰属を決定している。

さらに共重合生成物の粘度を測定して、極限粘度が塩化ビニルのモル分率の増加とともに増大すること、ならびに圧力によっても増加することを確認し、融点についても同様の傾向を見出している。

7編の参考論文のうち4編は、放射線照射による重合反応に関するもので、残りの3編は高压下の重合反応であって、後者の研究は主論文の先駆をなすものである。その主な結果は主論文の考察に引用されている。

論文審査の結果の要旨

重合反応に対して圧力の効果の大きいことは、1930年頃より知られていて、かなりよく研究されているが、研究結果は定性的で再現性に乏しく困難な研究の分野であった。

申請者浜ノ上熊男は、一般の研究室においては実験の困難な液化ガスの塊状重合反応を特殊な容器を工夫することによって可能にし、貴重な成果を得たものである。

主論文第一部では、過酸化ベンゾイルを触媒とする塩化ビニルの単重合の速度論的研究を行ない、すでに得ているプロピレン、ブタジエンの単重合の結果と併せて検討している。

速度定数は直線的な初期反応速度より求め、種々なる温度、圧力の条件よりそれぞれの活性化エネルギー

一、活性化体積を比較して論じている。

活性化エネルギーについてのこれらの値は熱によるラジカル重合として説明され、いずれも圧力の増加によって増大する。また活性化エントロピーについては、いずれも負となり、圧力と共に絶対値は減少する。

これらの活性化の諸量を基にして次の様な結論を得ている。圧力によって活性化エネルギーが大きくなるにも拘らず速度が増加するのはエントロピーの寄与によるものであって、これは初期状態のモノマーが重合反応に適したように配向した集団をなすためであると考えている。

また生成物のポリ塩化ビニルについては粘度より求められる重合度は高く圧力効果が認められるが、ポリプロピレンについては重合度は低く圧力の影響もない。このことは後者における連鎖移動によるものであると論じている。

主論文第二部においては、塩化ビニル-プロピレン系ならびに塩化ビニル-イソブチレン系の過酸化ベンゾイルを触媒とする共重合反応を速度論的に研究している。

単独重合の場合と同様に速度定数、活性化エネルギー、活性化体積を両系について求めると、高圧において殆んど差異がなくなる。このことはメチル基の立体障害の減少によると考えている。

またこの共重合反応について反応性比を詳しく吟味し、その圧力による減少の傾向は、モノマー分子の配向に起因するとし、理論的解釈も与えている。

さらに共重合の素過程における活性化状態が成分分子の成長ラジカルの末端基によって支配されるという見解を導いている。

また赤外線吸収スペクトルによる研究で共重合体特有のピークを見出し、粘度、融点の測定をしてその結果について圧力効果の吟味を行なっている。

7編の参考論文は、いずれも重合反応に関するもので、主論文と併せて考えると申請者はこの分野の広い学識とすぐれた研究能力を有することが解り、重合反応の分野の進歩に寄与することが少なくない。

よって申課者の論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。